

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-118673

(43)Date of publication of application : 06.05.1997

(51)Int.Cl.

C07D303/04

C08G 59/22

C09K 19/38

(21)Application number : 08-204698

(71)Applicant : CORNELL RES FOUND INC

(22)Date of filing : 02.08.1996

(72)Inventor : SHIODA ATSUSHI
OBER CHRISTOPHER K

(30)Priority

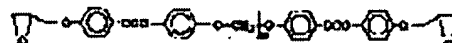
Priority number : 95 510867 Priority date : 03.08.1995 Priority country : US

(54) LIQUID CRYSTAL EPOXY MONOMER AND LIQUID CRYSTAL EPOXY RESIN

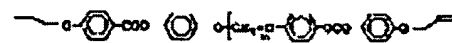
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new liquid crystal thermosetting monomer capable of being easily and selectively cured with a crosslinking agent to give a smectic net structure and further capable of being cured in an arranged state to produce a bulky lamellar structure product having a macro order structure.

SOLUTION: A compound of the formula: X-Ms-Sp-Ms-X {X is epoxy group; Ms is a mesogenic group such as 4'4'-biphenylene or azobenzene-4,4'-diyl; Sp is a spacer such as a group of the formula: B1-(CH₂)_n-B1 [1 is CH₂, -O-, -COO-, -OOC-; (n) is 2-20] or a group of the formula: (O-C₂H₄)_n-O}. For example, 4-(oxiranylmethoxy)benzoic acid-1,8-octanediylbis(oxy-4,1-phenylene) ester. The exemplified compound is obtained by reacting 4-(2-propenyloxy)benzoic acid-1,8-octanediylbis(oxy-4,1-phenylene) ester of formula II (n is 8) with 3-chloroperbenzoic acid.



I



II

BEST AVAILABLE COPY

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-118673

(43) 公開日 平成9年(1997)5月6日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 303/04			C 0 7 D 303/04	
C 0 8 G 59/22	NHN		C 0 8 G 59/22	NHN
C 0 9 K 19/38		9279-4H	C 0 9 K 19/38	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願平8-204698	(71) 出願人	592035453 コーネル・リサーチ・ファンデーション・ インコーポレイテッド CORNELL RESEARCH FO UNDATION, INCORPORA TED アメリカ合衆国14850ニューヨーク州イサ カ、ソーンウッド・ドライブ20番
(22) 出願日	平成8年(1996)8月2日	(72) 発明者	塩田 淳 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内
(31) 優先権主張番号	08/510867	(74) 代理人	弁理士 谷 義一 (外1名)
(32) 優先日	1995年8月3日		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

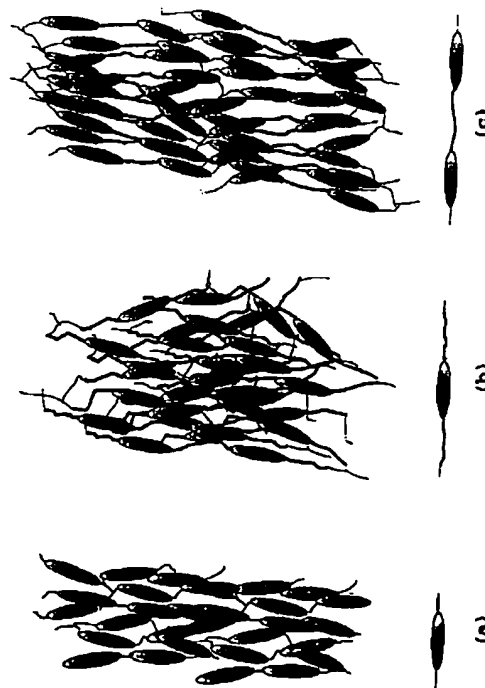
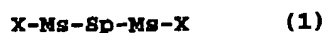
(54) 【発明の名称】 液晶エポキシモノマーおよび液晶エポキシ樹脂

(57) 【要約】

【課題】 新規な液晶熱硬化性モノマー、このモノマーから製造した新規なスメクチック構造を有する液晶熱硬化性ポリマーおよびその製造方法の提供。

【解決手段】 M s がメソゲン、S p が屈曲鎖およびX がエポキシ基である下記式(1)で表される化合物、およびこの化合物と架橋剤との混合物の硬化。

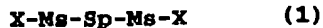
【化9】



【特許請求の範囲】

【請求項1】 Msがメソゲン、Spが屈曲鎖およびXがエポキシ基である下記式(1)で表わされる化合物。

【化1】



【請求項2】 (a)請求項1記載の化合物と(b)架橋剤との混合物を硬化させて得られることを特徴とするポリマー製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は異方性硬化性モノマー、特に異方性ジエポキシ化合物に関する。さらに、本発明は該モノマーから製造される液晶熱硬化性ポリマーに関する。

【0002】

【従来の技術】硬化により異方性熱硬化性樹脂を形成する異方性熱硬化性モノマーが知られており、この異方性熱硬化性樹脂が良好な自己補強性を有することが当業者にとって既知である。この異方性熱硬化性樹脂は主に、液晶(「LC」ともいわれる)性ポリマーまたは液晶性モノマーを熱又は光により硬化又は架橋させることにより得られ、米国特許第4,440,945号、第4,452,993号、第4,514,553号および米国特許第4,683,327号などに製法が開示されている。これらの特許に開示されている液晶性モノマーおよび液晶性ポリマー(オリゴマーを含む)はアセチレン基又はアクリル基を末端に有し、これら重合性官能基が反応することで網目(架橋)構造を形成し、かつ、液晶分子がそれぞれ架橋構造中においても、互いに配向することによって、自己補強性を有する熱硬化性樹脂が形成される。しかしこれらのモノマーが自己縮合により付加重合を行う性質は、アセチレン末端基あるいはアクリル末端基を持たない他のモノマーとの共重合が出来ないことを意味する。米国特許第4,654,412号にはスチルベン基またはトラン基を含む異方性ポリエステル基材が開示されているが、これらは無水マレイン酸のようなコモノマー(架橋剤として作用する)を付加する共重合で、異方性熱硬化性樹脂を生成する。この時、異方性樹脂基材から共重合だけで非常に多数の有用な種類の変型製造ができるわけであるが、この樹脂基材は温度粘性が高すぎるのが欠点である。また、特殊な機械的および光学的性質を持つ新素材を製造する手段として液晶モノマーから架橋度の高い網状組織を形成することが検討されている(Broer et al, Angew, Makromol, Chem., vol. 183, 45 (1990); Broer et al, Macromolecules, vol. 23, 2474 (1990); Broer et al Polym. Eng. Sci., vol. 31(9), 625 (1991); Lin et al, Polymer Communi-

cations, Jan 1994; Earls et al, EP 379,057; Barclay et al, Prog. Polym. Sci., vol. 18, 899-945 (1993))。

【0003】今日までに研究されたモノマーは、図3のaに示されるように、メソゲンに直接架橋点が結合するものである。一般にいわれるメソゲンとは分子が液晶性を示すのに必要な剛直構造であり、例えばコレステロール基、ビフェニル基、フェニルベンゾエート基などが知られている。これらの熱硬化物は破壊およびモジュラス(弾性率)のより優れた構造用材料としての興味が持たれてきた。多くの研究で網状組織に液晶相が維持されていることが示されている。剛性棒状の非液晶モノマーから液晶網目構造が得られるが、しかしそれ自身が非液晶である第2成分を用いて硬化した網目構造はネマチック相を示すことが報告されている(C. Carfagna et al Macromol. Chem. Phys. vol. 195, 279 (1994))。架橋点とメソゲンの間に屈曲鎖を用いた素材が若干報告されている。模式図を図3のbに示す。各種の応用中、最後に述べた材料は主に光学偏光用フィルターとして使用されている(Hikmet, Macromolecules, vol. 25, 5759 (1992))。ネマチック相を目的とする光学材料である場合を除けば、従来の研究は主に新しい液晶性物質の合成に興味が集中し、形成された液晶相のタイプに関する関心は低調であった。ジヒドロキシ- α -メチルスチルベン単位から形成された液晶エポキシに関する初期の研究から、分子量1000以上の液晶性ジエポキシオリゴマーを架橋して、スメクチック状の網目が生成する事が示されている(Barclay et al, J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Ed., vol. 30, 1831-1843 (1992))。その際網目の形成により重合前の溶解液には存在しなかったメソゲン間の整列が誘起され、それによって液晶の組織がネマチックからスメクチックに転移したものと思われる。

【0004】液晶ポリマーの新しいモデル物質として、ここ数年間液晶ツイン化合物(LCTwin Compounds)について研究しているグループが幾つか存在している(Chien et al, Macromolecules, vol. 20, 2340-2344 (1987))が、これはまた、それらのユニークな液晶としての挙動のせいでもある(Attard et al, Liquid Crystals, vol. 16, 529-581 (1994))。液晶ツイン化合物は屈曲鎖部によって結合された2個のメソゲンから成る。各種結合構造のものが使用されて来たが、これらは主に短いアルキルセグメントかシロキサンに限られていた(Griffin et al, J. Am. Chem. Soc., vol. 107, 2975-2976 (1985))。

5) ; Diaz et al, Liquid Crystals, vol. 16, 105-113 (1994))。アルキル基の屈曲鎖は、普通半可撓性の液晶ポリマーに関連する溶融および液晶相の挙動において、偶数・奇数効果を示す。多くの研究報告では、液晶ツイ化合物は対称的な構造から成り、典型的な液晶相のシーケンスから成っているとされていたが、最近、不斉構造を有する液晶ツイ化合物の中で、キラルな液晶ツイ化合物が異常に不均衡な液晶相を持つとの研究報告がある (Hardouin et al, J. Phys. I I France, Vol. 4, 627-643 (1994))。液晶ツイ化合物構造物の溶融レオロジーに関する研究からエラストマー様の挙動を示すことが報告されており、メソゲンがかなり凝集していることが確かめられている (Lin et al, Macromolecules, vol. 21, 2014-2018 (1988))。各種の相が可能であって、それによってこれらの構造物の組織は複雑で、相互組み込み (interdigitation) 構造を取ることによってスメクチック相を形成する場合もある。

【0005】スメクチック相を有する網目状構造体は、分離および輸送媒体として興味を持たれている (Finkelmann, Heino et al. Ber Bunsen-Ges. Phys. Chem., Vol. 94, No. 8, pp. 836-56 (1990)) が、分離および輸送機能を発現するのに有効なスメクチック相を示す温度範囲が狭いなどの問題点がある。これは、従来報告されているスメクチック相を有する網目状構造体の多くが側鎖型液晶性高分子化合物の一部に反応性基を導入して、緩やかに架橋してあるので、側鎖型液晶性高分子化合物同様に、結晶化温度、透明化温度、スメクチック-ネマチック転移温度など多くの転移温度を有するためである。従って、結晶化温度、透明化温度、スメクチック-ネマチック転移温度などの転移温度を持たない、熱的に安定でかつ十分な機械的強度を有するスメクチック状網目構造を有するポリマーへの要求がある。

【0006】以上述べたように、自己補強性を有し、低粘度で、保存安定性が高く、重合反応により容易にかつ選択的にスメクチック状網目構造を形成する液晶性モノマー、および、この様なモノマーから製造される、熱的に安定でかつ十分な機械的強度を有するスメクチック状網目構造を有するポリマーへの要求がある。また、この様なモノマーを配列させた状態で硬化させた場合、マクロな秩序構造を有するバルク状層状構造を製造できる可能性を与え、この新素材は網目組織にスメクチックなオーダー (秩序構造) を有するためラングミュア-ブロッ

ェット膜を大型化したような新規な構造体として、興味ある可能性をもたらす。しかし、このような液晶性モノマーやそのポリマーは今まで知られていなかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の一つの目的は、新規の液晶熱硬化性モノマーを提供することである。本発明の他の目的は、このようなモノマーから製造した新規の液晶熱硬化性ポリマーおよびその製造方法を提供することである。本発明の他の目的は、この様なモノマーを架橋剤で架橋して製造した図3のcに示す新規なスメクチック網目構造を提供することにある。本発明の他の目的および利点は以下の説明から明らかとなるう。

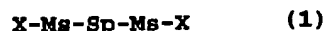
【0008】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、架橋でき、かつ、ポリマー構造物を形成し得る、屈曲鎖部で連結された2個のメソゲンを持つ液晶ツイエポキシモノマー (以下、「ツイ」ともいう) により達成される。

【0009】すなわち、本発明によれば、下記式 (1)

【0010】

【化2】



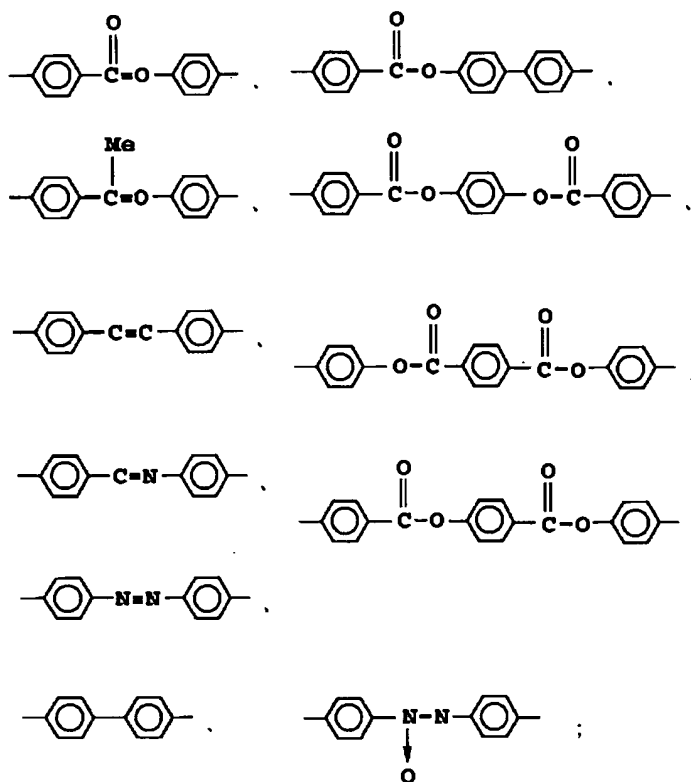
【0011】ここで、Msがメソゲン、Spが屈曲鎖、Xがエポキシ基である、で表される化合物により本発明の目的は達成される。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明でいうメソゲンとは、分子が液晶性を示すのに必要な剛直構造を有する二価の有機基であり、液晶性物質としては、例えば、デューマス編の本に記載がある (Liquid Crystals in Tabellen II, D. Demus et al Eds., VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1984))。本発明に有用なメソゲンは、例えば、安息香酸フェニル、ビフェニル、スチルベン、ジアゾベンゼン、アニリンベンジリデン、およびこれらの誘導体、例えば、ベンゼン環に結合した水素原子がハロゲン原子、メチル基、エチル基、水酸基、メトキシ基またはニトロ基で置換された誘導体、に基づくメソゲンである。また、同一のツイ中に互いに異なる2種以上のメソゲンをを用いることができる。本発明において、好ましいメソゲンとしては次のものを含む。

【0013】

【化3】



(2)

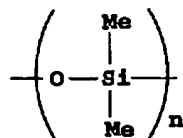
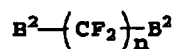
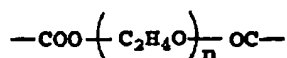
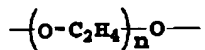
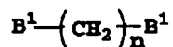
【0014】〔ただし、式(2)においてMeはメチル基を表わす。〕

本発明に有用な、メソゲンに結合される屈曲鎖は、スベーターとも呼ばれ、メソゲンの剛直部が整列するのに必要な柔軟構造部を有する二価の有機基であり、炭素数2から22のアルキレン基を含むが、その際必要に応じ1

個以上の隣接していないヘテロ原子および2乃至20の反復単位をもつ、例えばポリ(ジ-C₁₋₄-アルキルシロキサン)鎖で中断されていてもよい。好ましい屈曲鎖としては次のものを含む。

【0015】

【化4】



(3)

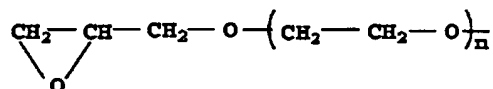
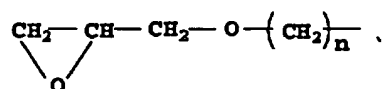
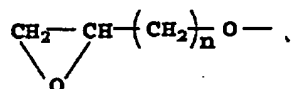
【0016】〔ただし、式(3)において、B¹は(-CH₂-, -O-, -COO-, -OOC-)からなる群から選択された基であり、B²は(-CF₂-, -O-, -COO-, -OOC-)からなる群から選択された基であり、Meはメチル基であり、nは2から20迄

の自然数を意味する。〕

本発明に有用な、メソゲンに結合されるエポキシ基としては特に制限はないが、好適なエポキシ基としては次のものを含む。

【0017】

【化5】



(4)

【0018】〔ただし、式(4)においてnは1から10迄の自然数を意味する。〕

式(1)で示されるモノマーは従来の合成法で調製出来る。例えば、4-(オキシラニルメトキシ)安息香酸-1,8-オクタンジイルビス(オキシ-4,1-フェニレン)エステル(略称「ツイン8e」CAS番号173844-51-4、別名4-(オキシラニルメトキシ)安息香酸4,4'-[1,8-オクタンジイルビス(オキシ)]ビスフェノールエステルとも呼ばれる)および4-(オキシラニルメトキシ)安息香酸-1,9-ノナンジイルビス(オキシ-4,1-フェニレン)エステル(略称「ツイン9e」CAS番号173844-52-5、別名4-(オキシラニルメトキシ)安息香酸4,4'-[1,9-ノナンジイルビス(オキシ)]ビスフェノールエステルとも呼ばれる)の合成の概略を図1に示す。図1に示した合成法を部分的に変更することにより、他のメソゲンおよび屈曲鎖を含む本発明記載のモノマーの合成が可能となる。例えば、図1においてBr(CH₂)_nをCl-SiMe₂(OSiMe₂)_nClで置き換えることにより、ポリ(ジメチルシロキサン)屈曲鎖を持ったモノマーを得られる。シロキサン屈曲鎖をもつメソゲンを調製する合成方法はディアス等によって記載されている(Liquid Crystal

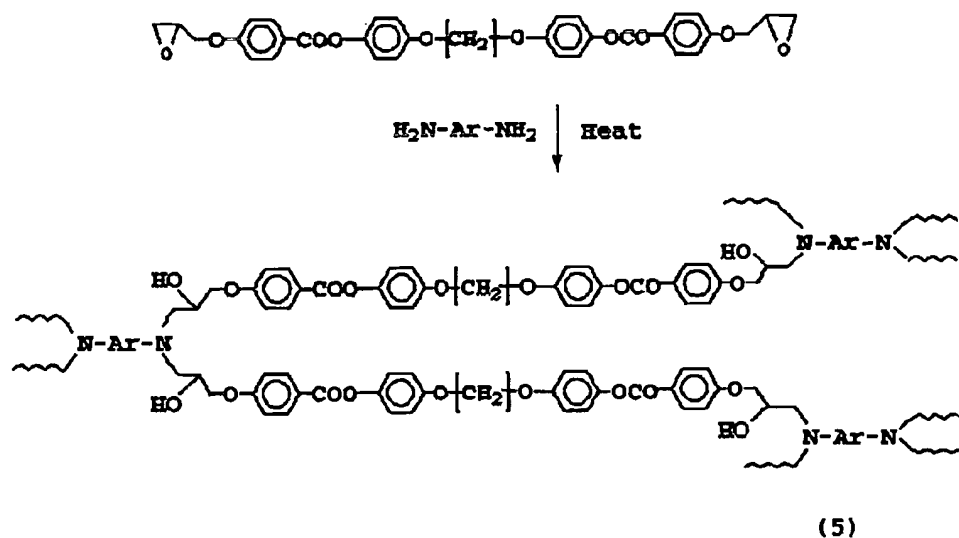
s, vol. 16, pp. 105-113(1994))。非対称ツイン液晶化合物の合成に有用な方法はアタードらが述べている(Liquid Crystals, vol. 7, pp. 495-508(1990))。

【0019】式(1)のモノマーは、適当な架橋剤を用いて反応させ重合させることにより液晶熱硬化性ポリマーにすることが出来る。本発明の液晶ツインエポキシモノマーはAlCl₃、SnCl₄、TiCl₄、BF₃、PCl₅、およびSbF₅のような酸を用いてカチオン重合出来る。同様に臭化テトラブチルアンモニウム、塩化ジメチルジベンジルアンモニウムのようなアンモニウム塩を用いて、アニオン重合することも出来る。

【0020】スメクチック状網目構造を形成するには、架橋剤は有効官能基の数が2を越えていなければならない。網目を形成するのに最低3個の官能基が必要である。好適な架橋剤としてはアミン化合物および酸無水物化合物を含む。ジアミン化合物は四官能性の架橋剤として働き、酸無水物は二官能性および多官能性架橋剤として働く。ジアミン化合物を用いた網目構造の生成を下記式(5)に示す。

【0021】

【化6】

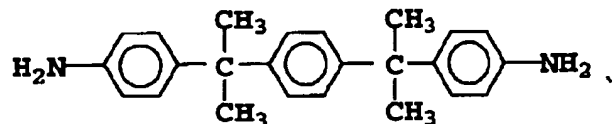
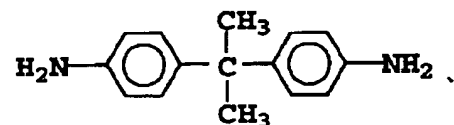
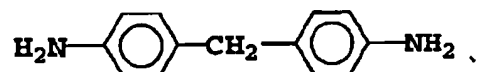
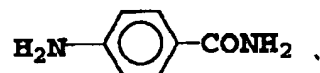
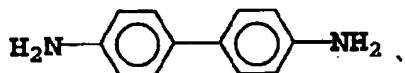
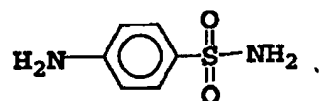
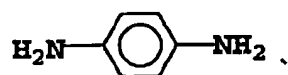


【0022】本発明に使用される架橋剤としてはジアミン化合物およびジアミン/モノアミン混合物を含む。好ましくはジアミン化合物であり、特に好ましくは芳香族ジアミン並びにスルホンアミドである。好ましいジアミン化合物として、下記式(6)で示されるジアミン化合物およびジアミン化合物の混合物であるエビキュア10

61(米国; シェルレジン社製)を含む。特に好ましいジアミン化合物としては、パラフェニレンジアミン、4,4'-ジアミノ-ジフェニルメタン、4,4'-ジアミノビフェニルおよびスルファニルアミドである。

【0023】

【化7】



(6)

【0024】架橋剤としてジアミン化合物を使用した場合の使用割合としては、好ましくは液晶ツイエポキシモノマー1モルに対し0.4モル乃至0.7モルのジアミン化合物を反応させる。ジアミン化合物の一部をモノアミン化合物で置換してもよく、例えばジアミン化合物の33モル%までモノアミン化合物で置換できる。モノ

アミンのモル量は置換ジアミン化合物の2倍である。硬化時間、温度はエポキシモノマーおよび架橋剤の融点、反応性によって異なる。しかし、架橋反応は室温乃至200℃で1分乃至24時間実施するのが便利である。架橋は普通溶媒無で行われる。以下、本発明を実施例により、さらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施

例に制限されるものではない。

【0025】

【実施例】

合成物の特性分析

合成物の特性は次のようにして分析した。バリアン社製XL-200プロトンNMR ($^1\text{H-NMR}$)を用いてモノマーの構造を求めた。熱転移温度はデュボン社950示差熱分析計(DSC)を用い、昇降温度速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で求めた。液晶相は、メトラー社FP-82HF熱盤およびニコフX-350X 35mmカメラを附属した、ニコンのOPTIPHOT2-POL偏光光学顕微鏡(POM)を用い、倍率100倍、200倍で調べた。

【0026】モノマーおよびポリマーの特性分析

$^1\text{H-NMR}$ 、示差熱分析計および偏光光学顕微鏡については、合成物の特性分析で用いた装置を用いた。広角X線回折(WAXD)パターンはニッケルで単色化したCu-K α 線で、ピンホール・コリメーター付の平板カメラを用いて得た。X線源は45kV 40mAで操作されたシンタッグ(商品名: Scintag)発生器を用いた。試料とカメラ中フィルムとの距離は5cmと16.5cmを標準的に用いた。X線の露光は、通常12時間行った。時間分解X線回折データはコーネル大学のコーネル高エネルギーシンクロトロン(Cornell High Energy Synchrotron (CHESS))施設で得られた。試料の温度は光線路に置いたメトラーEP-82HF熱盤を用いて制御した。単色0.908オングストロームの回折強度は、CCDカメラを用いて、1秒間露光し記録した。

【0027】分子形状の計算

モノマー分子の形状はスチュワート(J. J. P. Stewart)がプログラムしたMOPACのVer. 6.0を用いて計算した。計算ではPM3, SYMMETRY, およびXYZのキーワードを選択した。MOPACはヒューレット・パッカード社HP-アボロ9000シリーズ720ワークステーション上で使用のHP-UX8.0オペレーティング・システムでコンパイルしたものを用いた。

【0028】合成例1

4-(2-プロペニルオキシ)ベンゾイルクロライドの合成

4-(2-プロペニルオキシ)安息香酸はアプフェルの方法(Apfel et al, Anal. Chem., 1985, 57, 651-658)で合成した。11の3つ口丸底フラスコに冷却器、150ml添加用漏斗、加熱浴、およびマグネチックスターラーを取り付けた。4-ヒドロキシ安息香酸90g(0.65モル)、およびメタノール400mlを 25°C で加え、攪拌した。酸が溶解してから蒸留水125mlに水酸化カリウム105g(1.9モル)を加えたものを滴下し

た。反応混合物は加熱還流させ、臭化アリル90g

(0.74モル)を2時間にわたって加えた。反応混合物は8時間還流させた。反応の進行につれて臭化カリウムが沈殿した。この混合物からメタノール250mlを蒸発させて除去した。反応混合物の残部を 25°C に冷却し、次いで2.5lの蒸留水に加えた。ヘキサン(250ml)を加え、有機不純物を抽出した。有機層を除いてから水相を 40°C に加熱し、300mlの20%塩酸で中和した。粗生成物を中和により沈殿させ、ろ過により集め、エタノールから再結晶によって精製した。収量46g(40.2%)、融点 165°C であった。得られた4-(2-プロペニルオキシ)安息香酸5g(0.028モル)を塩化チオニル(37ml、0.51モル)とビリジン数滴と共に8時間還流した。過剰の塩化チオニルを減圧下除去し、4-(2-プロペニルオキシ)ベンゾイルクロライドを得た。これは 25°C で黄色液体であった。この酸塩化物は、更に精製せず使用した。

【0029】合成例2

4, 4'-(α , X-アルカンジイルビス(オキシ))ビスフェノールの合成

95%エタノール200mlを11の3つ口フラスコに入れ、アルゴンを流して脱気し、アルゴン定圧下に保った。これにヒドロサルファイトナトリウム0.2gを加え、次いでヒドロキノン100g(1モル)を加えた。 α , X-ジプロモアルカン0.1モルを添加してから溶液を攪拌還流した。次いで100mlの95%エタノールに溶解した水酸化カリウム(0.3モル、16.8g)の溶液を1時間かけて加えた。混合物は8時間還流し、 25°C に冷却後、30重量%の硫酸を用いて反応液を酸性にした。これに95%エタノール500mlを加えた。若干のアルコール不溶のモノアルキル化ヒドロキノンとジアルキル化ヒドロキノンを含有する固型残留物をろ過により除去し、残りの4, 4'-(α , X-アルカンジイルビス(オキシ))ビスフェノールを抽出するために熱エタノール150mlで2回洗浄した。ろ液を合併し、蒸発させ、固型残留物を蒸留水11で3回洗浄した。空気乾燥後、本4, 4'-(α , X-アルカンジイルビス(オキシ))ビスフェノールを石油エーテルと共に攪拌して未反応 α , X-ジプロモアルカンをすべて除去し、ろ過、空気乾燥後、容積比20/80の水/95%エタノール混合溶媒から再結晶した。4, 4'-(1, 8-オクタンジイルビス(オキシ))ビスフェノールの収量は60.7%であり、4, 4'-(1, 9-ノナンジイルビス(オキシ))ビスフェノールの収量は55.8%であった。得られた4, 4'-(1, 8-オクタンジイルビス(オキシ))ビスフェノールに対する分析結果を以下に示す。 $^1\text{H-NMR}$ (THF-d₈, 23°C): δ 6.7(8H, d, 芳香族)、3.8-3.9(4H, t, CH₂ オクチル)、1.7-1.8(4H, m, CH₂ オクチル)、1.3

ー1. 5 (8H, m, CH₂ オクチル)。なお、このプロトン (¹H) -NMRの結果は、TMS (テトラメチルシラン) を基準物質とした時のケミカルシフト (δ) として表示するものであり、各々のケミカルシフトについて、定量されたプロトン数、スペクトル線の多重度、同定されたプロトンの位置をそれぞれ、ケミカルシフト (プロトン数、多重度、プロトンの位置) と表示するものである (以下、同じ)。

【0030】合成例3

4-(2-プロペニルオキシ)安息香酸-1, 8-オクタンジイルビス(オキシ-4, 1-フェニレン)エステル (略称「ツイン8a」) の合成

4, 4'-[1, 8-オクタンジイルビス(オキシ)]ビスフェノール0.013モルをビリジン50mlに溶解した。4-(2-プロペニルオキシ)ベンゾイルクロライド0.028モルに、この4, 4'-[α, X-アルカンジイルビス(オキシ)]ビスフェノール溶液を1時間かけて加え、その間反応器を氷水で冷却した。溶液を室温で4時間攪拌した。反応混合物を1lの水に投入し、固型物を吸引ろ過して集めた。固型物は1lの水で2回洗浄し、乾燥した。生成物はビリジン溶液から再結晶で精製した。生成物は板状結晶であった。収量65.7%。DSCおよびPOMを用いて、ツイン8aがネマチック相を示すことが確認された。得られた化合物の分析結果を以下に示す。K 146℃ N 179℃ I。¹H-NMR (CDCl₃, 23℃): δ 8.2 (4H, d, 芳香族)、6.8-7.2 (12H, m, 芳香族)、6.1 (2H, m, CHアリル)、5.3-5.5 (4H, m, CH₂ アリル)、4.6 (4H, d, CH₂ アリル)、4.0 (4H, t, CH₂ オクチル)、1.7-1.8 (4H, m, CH₂ オクチル)、1.3-1.6 (8H, m, CH₂ オクチル)。なお、上記K 146℃ N 179℃ Iは化合物の液晶転移温度を示すものである。具体的には、結晶(K)が146℃で融解して、146℃と179℃の間においてネマチック相(N)を示し、179℃においてアイソトロピック相(I、等方相)に転移することを示す(以下、同じ)。

【0031】合成例4

4-(2-プロペニルオキシ)安息香酸-1, 9-ノンンジイルビス(オキシ-4, 1-フェニレン)エステル (略称「ツイン9a」) の合成

ツイン9aをツイン8aと同様に調製したが、再結晶はテトラヒドロフランから行った。収量54.3%。DSCとPOMからツイン9aはネマチック相を示すことが確認された。得られた化合物の分析結果を以下に示す。K 100℃ N 150℃ I。¹H-NMR (CDCl₃, 23℃): δ 8.2 (4H, d, 芳香族)、6.8-7.2 (12H, m, 芳香族)、6.1 (2H, m, CHアリル)、5.3-5.5 (4H, m, CH₂

アリル)、4.6 (4H, d, CH₂ アリル)、4.0 (4H, t, CH₂ ノニル)、1.7-1.8 (4H, m, CH₂ ノニル)、1.3-1.6 (10H, m, CH₂ ノニル)。

【0032】合成例5

4-(5-ヘキセニルオキシ)ベンゾイルクロライドの合成

500mlの3つ口丸底フラスコに冷却器、50ml添加用漏斗、加熱浴、およびマグネチックスターラーを取り付けた。4-ハイドロキシ安息香酸12.4g (0.09モル)をメタノール100mlを25℃で加え、攪拌した。酸が溶解してから蒸留水25mlに溶解した水酸化カリウム14g (0.23モル)を滴下した。反応混合物を加熱還流させ、2時間かけて6-ブromo-1-ヘキセン15g (0.09モル)を添加した。反応混合物は12時間還流させた。反応の進行につれて臭化カリウムが沈殿した。この混合物から100mlのメタノールを蒸発させて除いた。残留する反応混合物を25℃に冷却し、次いで2.0lの蒸留水を加えた。石油エーテル100mlを加え、有機不純物を取り除いた。有機相を除去してから、水相を40℃に加熱し、20%塩酸300mlで中和した。粗生成物は中和の際沈殿したので、ろ過して集め、エタノールから再結晶して精製した。収量: 10.1g (49.9%)。得られた4-(5-ヘキセニルオキシ)安息香酸10g (0.046モル)を塩化チオニル(5.4ml, 0.069モル)と数滴のビリジンと共に8時間還流させた。過剰の塩化チオニルを真空除去すると、4-(5-ヘキセニルオキシ)ベンゾイルクロライドが25℃で透明な液体として残留した。本酸塩化物を更に精製することなく使用した。

【0033】合成例6

4-(5-ヘキセニルオキシ)安息香酸1, 4-フェニレンエステル (略称「化合物6a」) の合成

ハイドロキノン2.52g (0.23モル)を窒素雰囲気ビリジン30mlに溶解した。窒素雰囲気下4-(5-ヘキセニルオキシ)ベンゾイルクロライド0.028モルを500mlの3つ口フラスコに入れ、1時間かけてハイドロキノン溶液を加え、その間反応器を氷水で冷却した。溶液は次いで室温で8時間攪拌した。反応混合物を水1lに投入し、固型生成物は吸引ろ過して集めた。固型物は1lの水で2回洗浄後、乾燥した。生成物は容積比70/30の酢酸エーテル/2-プロパノールから再結晶した。精製した生成物は板状結晶であった。収量: 40%。DSCおよびPOMから化合物6aはネマチック相を示すことが判った。得られた化合物の分析結果を以下に示す。K 133℃ N 205℃ I。¹H-NMR (CDCl₃, 23℃): δ 8.1 (4H, d, 芳香族)、7.2 (4H, s, 芳香族)、6.9-7.0 (4H, d, 芳香族)、5.7-6.0 (2

H, m, CHビニル)、4.9-5.1 (2H, t, CH₂ビニル)、4.0-4.1 (4H, t, CH₂ブチル)、2.1-2.2 (4H, m, CH₂ブチル)、1.8-1.9 (4H, m, CH₂ブチル)、1.5-1.7 (4H, m, CH₂ブチル)。

【0034】実施例1

4-(オキシラニルメトキシ)安息香酸-1, 8-オクタンジイルビス(オキシ-4, 1-フェニレン)エステル(略称「ツイン8e」)の合成

攪拌機、温度計、冷却器および200ml添加用漏斗を付けた11の三口フラスコにツイン8a 10g (0.0154mol) およびクロロフォルム400mlを入れた。攪拌機の回転を始め、温度を50℃に上げた。3-クロロ過安息香酸(MCPBA; CAS登録番号937-14-4) 15.93g (0.0924mol) をクロロフォルム150mlに溶解し、合成例3で得られたツイン8aの溶液に30分間で滴下した。溶液を50℃で72時間攪拌し、5%重亜硫酸ナトリウム500mlで洗浄して残存する過酸を分解し、次いで2.5%重炭酸ナトリウム500mlで3-クロロ安息香酸を抽出除去した。最後に溶液を飽和食塩水500mlで洗浄し、亜硫酸マグネシウム上で乾燥した。溶媒を減圧下除去し、淡黄色の固体を得た。固体を容積比90/10のクロロフォルム/テトラヒドロフラン200mlから再結晶し、真空乾燥後、7.81gの白色結晶を得た。得られた化合物の分析結果を以下に示す。¹H-NMR (CDCl₃, 23℃): δ 8.1 (4H, d, 芳香族)、6.9-7.1 (12H, m, 芳香族)、4.3-4.4 (2H, d, CHグリシジル)、4.0-4.1 (2H, d, CHグリシジル)、3.9-4.0 (4H, m, CH₂オクチル)、3.3-3.4 (2H, CH₂グリシジル)、2.9-3.0 (2H, t, CHグリシジル)、2.8 (2H, t, CHグリシジル)、1.7-1.9 (4H, m, CH₂オクチル)、1.3-1.6 (8H, m, CH₂オクチル)。

【0035】実施例2

4-(オキシラニルメトキシ)安息香酸-1, 9-ノンンジイルビス(オキシ-4, 1-フェニレン)エステル(略称「ツイン9e」)の合成

攪拌機、温度計、冷却器および200ml添加用漏斗付500mlの三口フラスコに合成例4で得られたツイン9a 10g (0.0151mol) およびジクロロメタン100mlを入れた。攪拌機の回転させ、氷水で温度を0℃に下げた。MCPBA 15.59g (0.0904mol) を150mlのジクロロメタンに溶解し、このツイン9a溶液に30分かけて滴下した。溶液は、放置し室温まで温度を上昇させ、攪拌は室温で12時間続けた。反応中、3-クロロ安息香酸の沈殿物が形成された。反応混合物をろ過し、ろ液を5%重亜硫酸ソーダ500mlで洗浄して残留する過酸を分解し、2.5%重

炭酸ソーダ500mlで洗浄し、3-クロロ安息香酸を除去した。最後に飽和食塩水500mlで洗浄し、次いで亜硫酸マグネシウム上で乾燥した。溶媒を減圧下除くと淡黄色の固体が得られた。固体は容積比70/30の酢酸エチル/2-プロパノール200mlから再結晶し、真空乾燥後、白色結晶6.98gを得た。得られた化合物の分析結果を以下に示す。¹H-NMR (CDCl₃, 23℃): δ 8.1 (4H, d, 芳香族)、6.9-7.1 (12H, m, 芳香族)、4.3-4.4 (2H, d, CHグリシジル)、4.0-4.1 (2H, d, CHグリシジル)、3.9-4.0 (4H, m, CH₂オクチル)、3.3-3.4 (2H, m, CH₂グリシジル)、2.9-3.0 (2H, t, CHグリシジル)、2.8 (2H, t, CHグリシジル)、1.7-1.9 (4H, m, CH₂オクチル)、1.3-1.6 (8H, m, CHオクチル)。

【0036】比較例1

4-(4-オキシラニルブトキシ)安息香酸1, 4-フェニレンエステル(略称「化合物6e」)の合成

化合物6eは酢酸エチルから再結晶する以外はツイン9eと同様な方法で調製した。得られた化合物の分析結果を以下に示す。収量78.6%。¹H-NMR (CDCl₃, 23℃): δ 8.1 (4H, d, 芳香族)、7.2 (4H, s, 芳香族)、6.9-7.0 (4H, d, 芳香族)、4.0-4.1 (4H, t, CH₂ブチル)、2.9-3.0 (2H, m, CH₂エポキシ)、2.7-2.8 (2H, t, CHエポキシ)、2.5 (2H, m, CHエポキシ)、1.8-2.0 (4H, m, CH₂ブチル)、1.4-1.8 (8H, m, CH₂ブチル)。

【0037】実施例1, 2および比較例1における熱的特性の評価

実施例1, 2および比較例1で得られた化合物のそれぞれの熱的特性をDSCおよびPOMで調べた。液晶ツインエポキシモノマーであるツイン8e, ツイン9e, および比較としての化合物6eの転移点を表1に示す。3種類のエポキシモノマーは全てネマチック相のみを示した。ツイン8eとツイン9eではシュリーレン組織が観察された。一方化合物6eではマーブル組織が見られた。ツイン8e、ツイン9e、あるいは化合物6eの各々相当するジアリル前駆体ツイン8a、ツイン9aおよび化合物6aについて同じ組織が見られた。ツイン8eおよびツイン9eでは、極性エポキシ基が存在するので、各々相当する前駆体ツイン8aおよびツイン9aに比して結晶の安定性が増加した。従って、ツイン8eまたはツイン9eの融点は前駆体より高かったが、透明化温度は殆ど変化が無かった。液晶ツインエポキシモノマーと反対に化合物6eのエポキシ末端基は前駆体6aに比べ液晶相の安定度に僅かな安定効果をもたらした。

【0038】

【表1】

液晶ツイネポキシモノマーおよび前駆体の熱的特性

化合物	T _m (°C)	ΔH _m (KJ/mol)	T _{N1}	ΔH _{N1} (KJ/mol)
ツイン8a	146	182	179	21
ツイン8e	152	151	182	18
ツイン9a	100	116	149	9.4
ツイン9e	127	196	149	8.5
化合物6a	133	113	206	5.5
化合物6e	124	90.4	210	5.1

【0039】実施例3

ツイン8eのジアミン化合物による硬化

実施例1で得られた液晶ツイネポキシモノマー8eを、架橋剤としてジアミノジフェニルメタン(DDM; CAS登録番号101-77-9)、スルファニルアミド(SAA; CAS登録番号63-72-1)、パラフェニレンジアミン(PDA; CAS登録番号106-50-3)、ヘキサメチレンジアミン(HMDA; CAS登録番号124-09-4)を使用して硬化させ、その硬化物を製造するとともにそれらの性質を検討した。化学量論量のジエポキシモノマーと架橋剤を乳針で粉碎して、反応混合物を形成した。すなわち、ジアミン化合物は四官能であるので、反応混合比がジエポキシモノマー2モルに対してジアミン化合物1モルとなるよう混合した。反応混合物それぞれについてDSC、POMを用いて予備硬化実験を行い、最良の硬化条件を定めた。

【0040】DDM、PDA、HMDAの3つのジアミンはアミンの両官能基が同程度の反応性を持つ対称的化合物である。一方SAAは反応性の異なる2種のアミン官能基を持つ。図4にツイン8eを各ジアミンと混合した場合のDSCスキャンを示す。この4つのジアミン中、PDAは4つのジアミン中で最も低い温度でツイン8eと反応した。但し、200℃を越える温度において

も発熱が見られるので、この高温に熱した時に更に反応が起こることを示している。PDAは反応性が非常に高いので網目がすぐに生成し、その為PDAが完全に反応する以前に網目の生成が停止した。低い温度で閉じ込められた未反応点は、200℃を越え、網目がより動き易くなり、初めて反応できる。一方HMDAは比較的フレキシブルな分子であるので、より低温の硬化温度でも網目中にあまり未反応点がない。脂肪族アミンは一般に芳香族アミンより反応性が高いが、PDAがHMDAより低温で反応する理由は、8eがPDAよりHMDA中で溶解度が低いためと考えられる。ツイン8eとDDMの反応はPDAまたはHMDAとのいずれよりも遅い。DDM硬化反応の主要な硬化発熱は150℃で起こったが、この温度はツイン8eの融点であり、硬化反応はすでに120℃で始まっていた。これはツイン8eがすでにDDMと良い混和性を持つことを意味している。ツイン8eとSAAの反応は全くゆるやかに起こった。SAAの低反応性はスルホンアミド基の窒素原子上の電子密度が低いことによる。ツイン8eを異なったジアミンで硬化して得た熱硬化混合物の性質をまとめて表2に示す。

【0041】

【表2】

ツイン8eの硬化条件および網目構造の性質

モノマー	硬化剤	硬化条件			硬化ポリマー		
		温度 (℃)	時間 (hr)	初期状態	相	d-間隔 (Å)	T _g (℃)
ツイン8e	DDM	140	6	等方性	S	43	98
		175	4	等方性	S	42	100
	SAA	175	8	等方性	S	44	99
		200	4	等方性	S	—	99
	PDA	140	4	等方性	S	—	79
		175	0.5	等方性	S	39	86
	HMDA	140	2	等方性	S	—	102
		175	0.5	等方性	S	39	107

注) Sはスメクチック状網目構造を表す。

【0042】ツイン8eのDDMによる硬化

POMとメトラー社FP-82HF熱盤を用いて硬化プロセス中に起こる相転移を調べた。液晶ツインエポキシモノマーであるツイン8eとDDMとの化学量論量比混合物(ツイン8e/DDM)は、熔融初期においては、融点より高い温度で等方性液体を形成するので液晶性を示さなかった。反応の進行につれて反応混合物は液状を示し、次いで網目を形成するに従い液晶相が固定化された。硬化したポリマー液晶相は、分解反応が起こるまで液晶相を維持した。ツイン8e/DDM混合物から得られた光学的組織を図5のaに示す。ツイン8e/DDMの混合物を140℃、175℃、200℃で硬化したものはすべて密度の高いディスクリネーションライン

(“糸状組織”)を示した。X線回折の結果、ツイン8e/DDM混合物を硬化させるとスメクチック相を形成することが判ったが、これはネマチック相を暗示した顕微鏡による観察とは異なっていた。175℃で硬化したツイン8e/DDMの小角X線回折ピークより計算した、d-間隔の測定値は表2に示すとおり42オングストロームであった。この値は分子の、繰り返し単位の計算値52オングストロームより低かった。従って、メソゲンが層平面に対して約36度の角度で傾斜していると考えられる。スメクチックC相が生成していると思われる。モノマーツインでは、しばしば相互に入り組んだスメクチック相を示す。しかしながら、この相互組入れ構造は、架橋したツイン8e/DDMのd-間隔が分子の繰り返し単位より小さいことを考慮したとしても架橋密度が高いのでその可能性はないであろう。175℃で硬化したツイン8e/DDMの混合物は100℃付近にガラス転移点(T_g)を持つが、結晶転移点は持たなかった。

【0043】ツイン8eのPDAおよびHMDAによる硬化

表2に示したようにツイン8eとパラフェニレンジアミ

ンとの化学量論量比反応混合物(ツイン8e/PDA)およびツイン8eとヘキサメチレンジアミンとの化学量論量比反応混合物(ツイン8e/HMDA)の硬化試験を140℃および175℃の温度で実施した。ツイン8e/PDA混合物およびツイン8e/HMDA混合物は全く液晶性を示さなかった。しかし架橋反応の進行につれてツイン8e/PDA混合物とツイン8e/HMDA混合物の両者に高度のディスクリネーション密度を持った光学組織が現れた。この光学組織は、ツイン8e/DDM混合物で観察されたものと同様であった。硬化したポリマーはWAXDで調べた結果、スメクチック相であることを確認した。175℃で硬化したツイン8e/PDA混合物で得られたd-間隔の値は39オングストロームであった。これも分子が層平面に対して約33度の角度で傾斜していたことを示す。従ってツイン8eはDDM、PDA、およびHMDAと反応すると同一のスメクチック状態の網目構造を形成すると考えられる。

【0044】これ等の結果は液晶エポキシ化合物とジアミンとの反応を調べた過去の研究結果(Mallon et al, J. Polym. Sci. : Part A: Polym. Chem., vol. 31, 2249 (1993); Carfagna et al, Macromol. Chem. Phys., vol. 195, 279 (1994); Carfagna et al, Macromol. Chem. Phys., vol. 195, 2307 (1994))とは異なっていた。これらの研究ではジエポキシモノマーをネマチック相中で硬化し、通常ネマチック相を持った網目を形成した。本例では、液晶ツインエポキシモノマーとジアミンの反応体の混合物が液晶相も流体複屈折も示さない場合も、硬化によりスメクチック状網目構造を形成する傾向を示した。またPDAの様な反応性の非常に高い架橋剤を用いてツイン8eを硬化した際、反応は175℃で数分以内

で完了した場合でもスメクチック状網目構造を形成した。液晶エポキシの過去の研究ではスメクチック網目を形成するのに、硬化速度が遅かに遅くならなければならないのと対称的な結果である (Mallon et al, J. Polym. Sci. : Part A: Polym. Chem., vol. 31, 2249 (1993); Robinson, M. S. Thesis, Cornell University (1994); Jahromi et al, Polymer, vol. 35, 622 (1994); Jahromi, Macromolecules, vol. 27, 2804 (1994); Jahromi et al, Macromolecules, vol. 28, 2201 (1995))。この様に、ツイン構造のジエポキシモノマーが、スメクチック状網目構造を形成する理由としては、屈曲鎖がある為メソゲンが互いに平行に整列することがより容易にでき、かつ、メソゲンが、モノマー単位の両端末に位置するため架橋点間距離を均一に保つように作用するためと考えられる。この様にツイン8eに代表される液晶ツインエポキシモノマーを含む反応体混合物は、ジアミンと反応して、自然にスメクチック状網目構造を形成する傾向を持つことが明らかになった。

【0045】ツイン8eのSAAによる硬化
 スルファニルアミドによるツイン8eの架橋挙動は他のジアミンのそれとは全く異なっていた。これはSAAの持つアミン官能基とスルホンアミド官能基の反応性の差に基づくと思われる。POMを用いて175℃で実施した硬化実験の結果を表2に示す。ツイン8eとSAAの硬化前の化学量論量比反応体混合物(ツイン8e/SAA)は初期に複屈折を示さなかった。反応約5分後、マルテゼクロス状のパターンが現れた。マルテゼクロスの数はゆっくりと増加し、スメクチック相を示すフォーカル・コニック組織を形成した。結局、硬化20分後、フォーカル・コニック組織は網目構造によって固定化された。結果を図5(b)に示す。POMによる200℃での硬化実験においても同様の結果が得られた。図6に示した時間分解X線回折の実験結果はスメクチック相の生成過程に関して光学顕微鏡の実験結果とよく一致していた。この図は硬化反応の最初の30分間における、回折ピークを時系列としてプロットした。スメクチック相が形成するにつれて小角領域の回折ピークが成長するのが容易に観察できる。側鎖型液晶ポリマーにおける等方性液体からのスメクチック相の成長に関する研究結果 (Galli et al, J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed., vol. 31, 773-777 (1993))とは異なり、硬化反応が進行するにつれて、小角領域の回折ピークの半値幅の変化は認められなかったため、スメクチック相のドメインサイズが余り拡大しなかったことを示している。この回折データに関する結論は、光学顕微鏡観察において見ら

れた、連鎖的な液晶相の核生成の現象と一致している。これは、アミンとスルホンアミド基の反応性の差異のために直線的部分が出来上がるのを可能にし、この状態が架橋前に高次のオーダーの進んだスメクチック相を形成することと合わせ、ツイン8eとSAAとの反応速度が遅いのでこれ等の組織化が高温度で起こるのに十分な時間が与えられるためと思われる。

【0046】硬化プロセスについてより詳細な情報を得るため、同様にDSCを用いて硬化反応を調べた。ツイン8e/SAA混合物のDSCによる次の様な検討を行った。化学量論量のツイン8e/SAAをアルミニウム製DSC容器にシールして入れ、175℃で時間を変えてホットプレート上で硬化した。容器をホットプレートから取り外し10℃/分の昇温速度で25℃から230℃までDSCスキャンを行った。それらDSCスキャンをそれぞれ図7に示した。硬化前ツイン8e/SAA混合物のDSCスキャンでは150℃の温度に融点を確認された。硬化前ではツイン8e/SAA混合物には液晶相が見られなかった。硬化開始後3分で127℃、174℃の温度に2つの転移点が現れた。127℃の転移点は結晶-スメクチック転移と判定された。

【0047】スメクチック相に相当するバトンネット (batonnet) 組織が光学顕微鏡で観察された。カバーガラスに圧力をかけると127℃から174℃の間で流体複屈折も観察されたが、圧力を取り去ると直ちに消滅した。この反応の初期段階で127℃-174℃間にツイン8e/SAA混合物はスメクチック相-等方相両方 (biphase) を示した。174℃の吸熱ピークはPOMで確認した結果、スメクチック相-等方相転移であった。反応の進行に伴い、スメクチック-等方相転移点は少しずつ上昇した。硬化開始後12分でもう一方の吸熱ピークが140℃に現れた。POMでは140℃近辺では目立った変化は検出されなかった。スメクチック液体中のマイクロゲルが小粒子として観察されたが、やがて融合してしまった。マイクロゲルの生成は140℃近辺の吸熱ピークに関係しており、反応率の高い所では消失した。25分硬化後、この複屈折する固体のDSCスキャンでは約100℃の所に一つの転移点だけが見られた。WAXDで測定したスメクチック相の相間隔は44オングストロームであった。これは、メソゲンが層平面に対して10度の角度に傾斜しており、スメクチックC相が生成したことを示している。この場合、概算したチルト角は硬化したツイン8e/DDM、ツイン8e/PDAのチルト角より小さかった。これも相互組入れ構造 (interdigitation) では説明できない。反応の初期段階では液晶ツインエポキシモノマーであるツイン8eとSAAのスルホンアミド基の反応で直鎖のオリゴマーが生成する。これらのオリゴマーが巨視的なスメクチック・オーダーを作り上げるのに重要や役割を示すが、これらのアミンの窒素原子当たりの架橋度

は、反応中比較的に高度に生成したフォーカル・コニック組織の存在から判るように、あまり制限を受けていないと考えられる。

【0048】実施例4

ツイン9eのDDM、PDA、およびSAAによる硬化実施例3と同様にして、実施例2で得られた液晶ツインエポキシモノマー9eを、架橋剤としてDDM、PDAおよびSAAを使用して硬化させ、その硬化物を製造するとともにそれらの性質を検討した。ツイン構造の液晶分子は、偶数・奇数効果を示すので、2番目の液晶ツインエポキシモノマーとして奇数個のメチレン屈曲鎖を有する液晶ツインエポキシモノマーの検討を行った。ツイン9eの硬化網目構造に対する反応条件および特性を表3に示す。図8にツイン9eとDDM化学量論量比反応体混合物（ツイン9e/DDM）のDSCスキャンを示す。ツイン9eはツイン8eより融点が低く溶解度が高かったにもかかわらず、DDMとの反応性はより低いことが判った。ツイン9e/DDM混合物は融点以上の温度では硬化初期段階で複屈折を示さなかった。175℃で4時間硬化するとツイン9e/DDM混合物は若干複屈折を示したが、これは等方性固体に圧力がかかった為と思われる。これに反してツイン9e/DDM混合物を140℃で硬化するとツイン8e/DDM混合物を硬化したものにも見られた密度の高いディスクリネーションラインが現れ、WAXDによってスメクチック状網目構造をもつことが確かめられた。結果を図9に示した。ツイン9e/DDM硬化系で硬化温度を変化させると網目構造が異なったものになり、スメクチック状または等方組織になる。熱硬化物を155℃未満の反応温度で形成するとツイン9e/DDM反応体混合物はスメクチック状網目構造を形成した。しかし155℃を越える温度で硬化すると、混合物は等方性の網目を生成した。155℃を越える温度では架橋反応が早すぎたので秩序構造が形成できなかったものと考えられる。

【0049】高密度に架橋された液晶ツイン網目構造でツイン9eの硬化条件および網目構造の性質

は、T_g以上または以下で測定してもX線回折像にはわずかな変化しか見られなかった。T_gより高温（140℃）からT_gより低温（90℃）に降温させた時のX線回折の変化を、リアルタイムのX線回折で追跡し、結果を図11に示した。降温により鎖間の空間が少し減少し、同時に層間の空間が少し増加した。この様な僅かな変化はスメクチック構造が硬化した網目中に固定化されているため、温度変化には僅かに対応するだけであることを意味する。SAAをDDMの代わりに架橋剤として用いると、エポキシモノマーツイン9eの反応体混合物はバトンネット組織を示した。このスメクチック状組織は175℃硬化開始後15分で発生した。この温度で、硬化の初期段階では等方性液体のみが観察された。SAAの反応性がより低いので、ツイン9e/DDM反応体混合物がスメクチック・オーダーを形成しない条件でも、ツイン9e/SAAの反応体混合物を硬化すると秩序構造を組織化するのに十分な時間が与えられる。SAAは、アミンとスルホンアミド基の反応性に差異があるので高い硬化温度でもツイン9e/SAA混合物にスメクチック状網目構造が形成できた。ツイン8e/SAA混合物の反応でスメクチック状の秩序構造が容易に形成された点を前述したが、これと同一の考え方がツイン9e/SAAに対しても有効である。ツイン9e/SAAの網目構造のスメクチック層のd-間隔をWAXDで測定した。測定値38オングストロームはツイン9e/DDMおよびツイン8e/SAA混合物について得られた値より低かった。

【0050】ツイン9eとPDAの混合物（ツイン9e/PDA）はツイン9e/DDMと同じ挙動を示したが、反応はツイン9e/DDMよりも更に早かった。140℃で4時間硬化したツイン9e/PDA混合物はスメクチック状網目構造を示すことがWAXDで確認された。

【0051】

【表3】

モノマー	硬化剤	硬化条件			硬化ポリマー		
		温度 (℃)	時間 (hr)	初期状態	相	d-間隔 (Å)	T _g (℃)
ツイン9e	DDM	140	6	等方性	S	40	97
		175	4	等方性	I	—	108
	SAA	175	8	等方性	S	38	106
	PDA	140	4	等方性	S	39	91
		175	0.5	等方性	I	—	82

注) SおよびIは各々スメクチック状網目構造およびアイソトロピック（等方性）網目構造を表す。

【0052】比較例2

単一メソゲンエポキシモノマー化合物6eのDDM、PDAおよびSAAによる硬化

実施例3と同様にして、比較例1で得られた化合物6eを、架橋剤としてDDM、PDAおよびSAAを使用して硬化させ、その硬化物を製造するとともにそれらの性質を検討した。すなわち、液晶ツイーンエポキシモノマーとの比較として、2つの架橋基が1つのメソゲンの両端に屈曲鎖を介して連結された、単一メソゲンエポキシモノマーである、化合物6eとDDM、PDA、およびSAAとによる硬化プロセスを検討した。反応条件および硬化後の網目構造を表4に示した。この検討では全てを包括しなかったが、一般的な差異を若干見出した。化合物6eに類似の化合物の研究については既にシャローミおよびJ. J. マロン他によって報告されている(Jaromi et al, Polymer, vol. 35, 622 (1994)); Jaromi, Macromolecules, vol. 27, 2804 (1994); Jaromi et al, Macromolecules, vol. 28, 2201 (1995)) および(Mallion et al, J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem., vol. 31, 2249 (1993))。シャローミは、4-[2-(グリシジルメトキシ)エトキシ]-安息香酸1, 4-フェニレンエステルをジエポキシドとして、また、ジアミノビフェニルを架橋剤として用いた。マロンは4-(8-オキシラニルオクチルオキシ)安息香酸1, 4-フェニレンエステルとPDAとを使用した。図8に示すように、化合物6eの反応性はツイーン8e、ツイーン9eより遥かに低かった。これは化合物6eの様な長いアルキル鎖の末端に結合しているエポキシ官能基とツイーン8eおよびツイーン9eの様な芳香環に結合しているエポキシ官能基の反応性の差に基づいている。化合物6eのDDMとの化学量論量比反応体混合物(6e/DDM)の硬化を140℃と175℃の両温度で調べた。硬化初期、6e/DDM混合物は140℃でマーブル組織を示し、これはネマチック相に相当する。架橋反応の進行につれて、マーブル組織は網目中に固定化された。結果を図9に示した。WAXD測定でポリマーの網目構造はネマチックであることが確認されている。硬化はDSCを用いて140℃の温度で調べた。結果を図10に示した。6e/DDM混合物は急速に加熱すると硬化以前(即ち硬化時間: 0分)では、DSCで170℃に弱いネマチック-等方転移を示した。POMで透明化温度も168℃にあることが観察された。15分間硬化時間後、ネマチック-等方転移点は210℃に上昇した。硬

化の中段階で(硬化時間7-15分)85℃近くに結晶-ネマチック転移点が見出された。硬化時間60分後結晶性は見られなくなり、Tgが今度はこの温度に現れた。硬化プロセス中6e/DDM混合物では、ネマチック相が安定で、網目構造が形成するにつれて、スメクチック相は発生しなかった。175℃で、6e/DDM混合物は図7に示すように等方性液体を生成した。硬化開始8分後、ネマチック相に関するマーブル組織が現れ、次いで迅速に成長し、POMで視野全体を占めるようになった。硬化時間13分で、ネマチック液体は、等方状態から出発して最初硬化したにもかかわらず、ネマチック状網目構造になった。過去の研究(Mallion et al, J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem., vol. 31, 2249 (1993); Jahromi et al, Polymer, vol. 35, 622 (1994); Jahromi, Macromolecules, vol. 27, 2804 (1994); Jahromi et al, Macromolecules, vol. 28, 2201 (1995))によると、最終的に形成される網目構造がスメクチックが存在したとする報告があるので、それらと比較のために化合物6eとPDAとの混合物(6e/PDA)の硬化反応を調べた。本研究でも、硬化を反応体混合物の融点よりやや上の温度、例えば120℃で行う限り、既報の結果と一致した。6e/PDA混合物を150℃で硬化した場合、硬化網目構造のポリマーは、POMとX線回折で測定したようにネマチック様組織を示した。

【0053】また、化合物6eについてSAAを架橋剤として用いて調べた。化合物6eとSAAとの混合物(6e/SAA)は硬化の起こる前、175℃で等方性液体を生成したが、15分硬化後、POMで比較的大きいマルテローゼクロスが見られた。これが観察されたのは6e/SAA混合物中の等方性-スメクチック両相の存在に帰せられる。硬化反応の進行に伴ってマルテローゼクロスは消失し、複屈折する多くの小領域が形成した。175℃で4時間硬化した6e/SAAのWAXDによる研究ではネマチック相に特有な4.5オングストロームのd-間隔を持つ散乱した回折リングが見られただけであった。従って反応の中段階までに、オリゴマーが充分生成し、スメクチック相を形成していたことになる。しかし、網目密度が増加するにつれて、スメクチック・オーダーが減少し、ネマチック状網目が形成した。

【0054】

【表4】

化合物6cの硬化条件および網目構造の性質

モノマー	硬化剤	硬化条件			硬化ポリマー		
		温度 (℃)	時間 (hr)	初期状態	相	α -間隔 (Å)	T _g (℃)
化合物6c	DDM	140	6	ネマチック	N	—	102
		175	4	等方性	N	—	122
	SAA	175	8	等方性	N	—	107
	PDA	120	4	ネマチック	S	26	T _m =136
		150	4	ネマチック	N	—	106

注) SおよびNは各々スメクチック状網目構造およびネマチック状網目構造を表す。

【0055】明らかに上述の教示により、本発明の変形、応用例が数多く可能となる。従って添付の請求範囲内において、ここに特記した以外の形でも本発明の実施が可能であることがわかる。

【0056】なお、本発明の好ましい実施態様を記載すれば以下のとおりである。

【0057】1. 式(1)、ここで、Msがメソゲン、Spが屈曲鎖、Xがエポキシ基である、で表される化合物。

【0058】2. メソゲンが式(2)で表わされる化合物からなる群から選択された化合物である上記1. 記載の化合物。

【0059】3. 屈曲鎖が式(3)で表わされる化合物からなる群、ただし式(3)においてnは2から20迄の自然数を意味する、から選択された化合物である上記1. 記載の化合物。

【0060】4. エポキシ基が式(4)で表わされる化合物からなる群、ただし式(4)においてnは1から10迄の自然数を意味する、から選択された化合物である上記1. 記載の化合物。

【0061】5. メソゲンが式(2)で表わされる化合物からなる群から選択された化合物であり、屈曲鎖が式(3)で表わされる化合物からなる群、ただし式(3)においてnは2から20迄の自然数を意味する、から選択された化合物であり、かつ、エポキシ基が式(4)で表わされる化合物からなる群、ただし式(4)においてnは1から10迄の自然数を意味する、から選択された化合物である上記1. 記載の化合物。

【0062】6. (a) 上記1. 記載の化合物と(b) 架橋剤との混合物を硬化して得られるポリマー。

【0063】7. メソゲンが式(2)で表わされる化合物からなる群から選択された化合物である上記6. 記載のポリマー。

【0064】8. 屈曲鎖が式(3)で表わされる化合物からなる群、ただし式(3)においてnは2から20迄の自然数を意味する、から選択された化合物である上記

6. 記載のポリマー。

【0065】9. エポキシ基が式(4)で表わされる化合物からなる群、ただし式(4)においてnは1から10迄の自然数を意味する、から選択された化合物である上記6. 記載のポリマー。

【0066】10. メソゲンが式(2)で表わされる化合物からなる群から選択された化合物であり、屈曲鎖が式(3)で表わされる化合物からなる群、ただし式(3)においてnは2から20迄の自然数を意味する、から選択された化合物であり、かつ、エポキシ基が式(4)で表わされる化合物からなる群、ただし式(4)においてnは1から10迄の自然数を意味する、から選択された化合物である上記6. 記載のポリマー。

【0067】11. 架橋剤が式(6)で表わされる化合物からなる群から選択された化合物である上記6. 記載のポリマー。

【0068】12. 架橋剤がジアミン化合物である上記6. 記載のポリマー。

【0069】13. スメクチック状網目構造を有する上記6記載のポリマー。

【0070】14. (a) 上記1. 記載の化合物と(b) 架橋剤との混合物を硬化させて得られるポリマー製造方法。

【0071】15. メソゲンが式(2)で表わされる化合物からなる群から選択された化合物である上記14. 記載のポリマー製造方法。

【0072】16. メソゲンが式(2)で表わされる化合物からなる群から選択された化合物であり、屈曲鎖が式(3)で表わされる化合物からなる群、ただし式(3)においてnは2から20迄の自然数を意味する、から選択された化合物であり、かつ、エポキシ基が式(4)で表わされる化合物からなる群、ただし式(4)においてnは1から10迄の自然数を意味する、から選択された化合物である上記14. 記載のポリマー製造方法。

【0073】17. ポリマーがスメクチック構造を有す

る上記14. 記載のポリマー製造方法。

【0074】18. 4-(オキシラニルメトキシ)安息香酸-1, 8-オクタンジイルビス(オキシ-4, 1-フェニレン)エステル化合物。

【0075】19. 上記18. 記載の新規化合物の製造方法。

【0076】20. 化合物4-(オキシラニルメトキシ)安息香酸-1, 9-ノナンジイルビス(オキシ-4, 1-フェニレン)エステル。

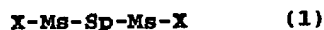
【0077】21. 上記20. 記載の新規化合物の製造方法。

【0078】

【発明の効果】下記式(1)

【0079】

【化8】



【0080】ここでMsがメソゲン、Spが屈曲鎖、Xがエポキシ基である液晶熱硬化性モノマーは、新規な液晶熱硬化性モノマーであり、架橋剤で硬化することにより容易にかつ選択的にスメクチック状網目構造を与える。また、このモノマーを、配列させた状態で硬化させることにより、マクロな秩序構造を有するバルク状層状構造物、例えばラングミュア-ブロッジェット膜を大型化したような新規構造物を製造できる可能性を与える。

【図面の簡単な説明】

【図1】2個の安息香酸フェニル・メソゲンを含む液晶ツイネポキシモノマーであるツイン8eおよびツイン9eの合成法の概略図である。

【図2】1, 4-ジベンゾイルオキシベンゼン・メソゲンを含むエポキシモノマーである化合物6eの合成法の概略図である。

【図3】異なった組織(アーキテクチャー)の液晶モノマーから作り上げた液晶網目構造の概略図であり、

(a)はメソゲンに直接架橋点が結合した例(従来例)、(b)は架橋点とメソゲンとの間に屈曲鎖を用いた例(従来例)、(c)は新規なスメクチック網目構造の例(本発明)である。

【図4】ツイン8eとジアミン混合物とのDSCによる熱分析の結果を示すグラフである。

【図5】硬化した液晶ツイネポキシモノマーの光学的組織を示す図であり、(a)はツイン8e/DDM系の高密度のディスクリネーション(倍率200倍)、(b)はツイン8e/SAA系のフォーカルコニック(倍率200倍)である。

【図6】反応時間の関数として得たツイン8e/SAA系の広角X線回折をグラフである。

【図7】175℃で処理したツイン8e/SAAの硬化研究の結果を示すグラフである。

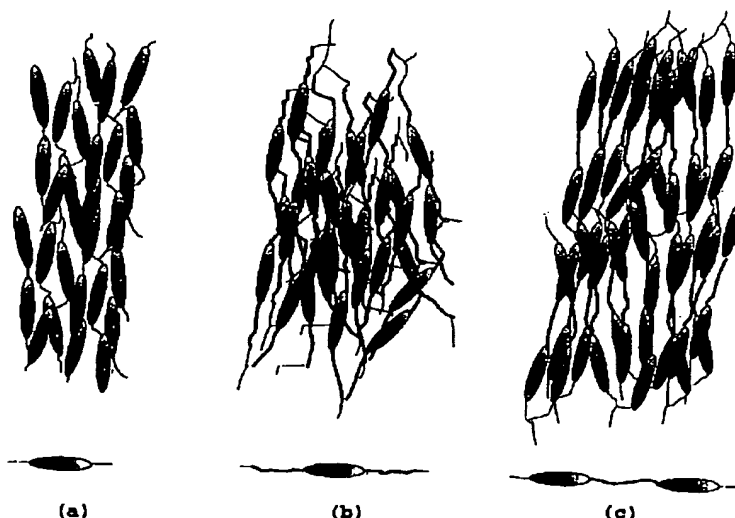
【図8】化学量論量のDDMと混合したジエポキシモノマーのDSC曲線を示すグラフである。

【図9】広角X線回折結果を示すグラフであり、(A)は140℃15分間硬化したツイン9e/DDM、(B)は175℃25分間硬化したツイン8e/SAA、(C)は175℃25分間硬化したツイン6e/DDMである。

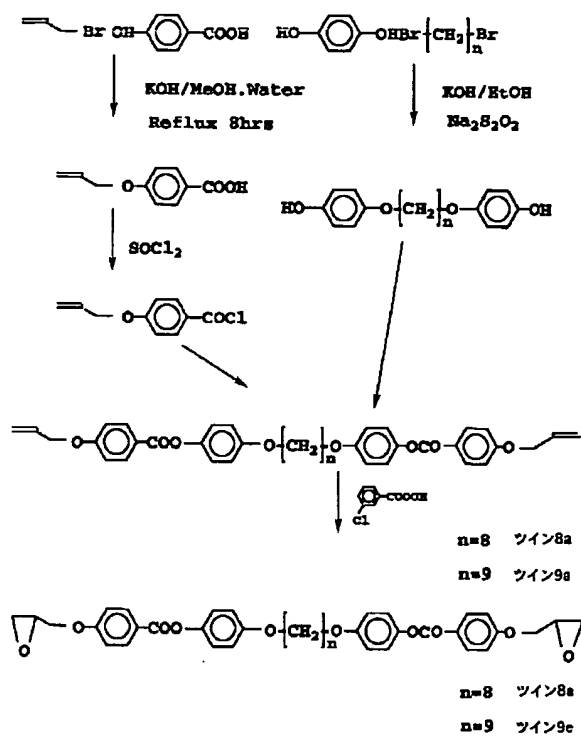
【図10】140℃で処理した6e/DDMの硬化の結果を示すグラフである。

【図11】X線回折スペクトルの変化を示すグラフであり、(a)はスメクチック相回折、(b)は広角回折である(Tg以上(140℃)からTg以下(90℃)に冷却した場合について示す。ツイン9e/DDMを冷却前に140℃で16分間処理した例である)。

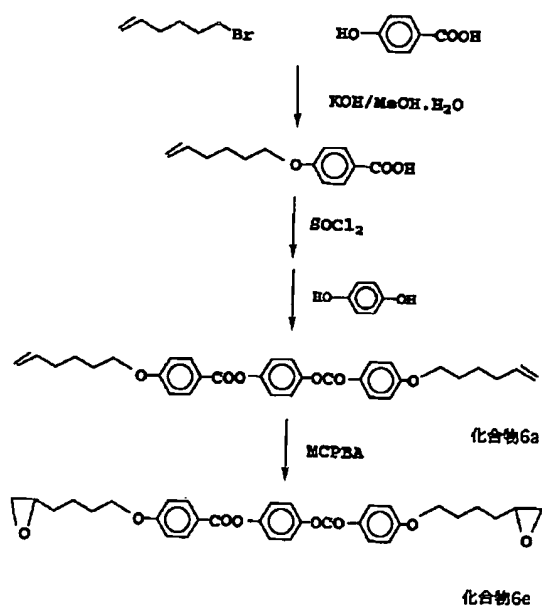
【図3】



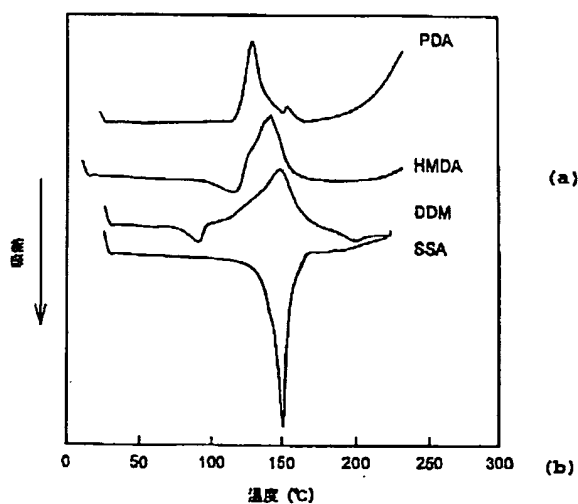
【図1】



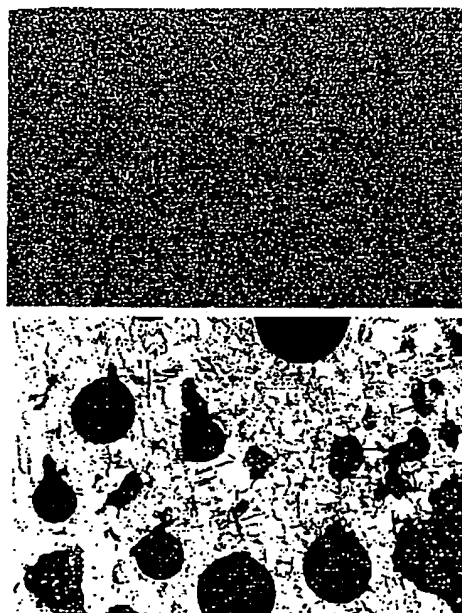
【図2】



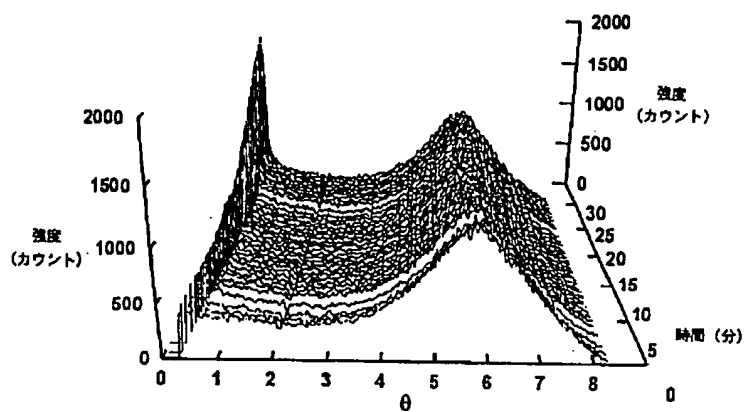
【図4】



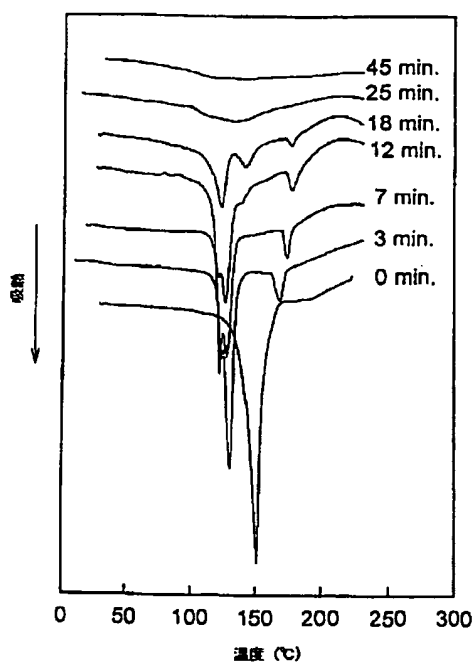
【図5】



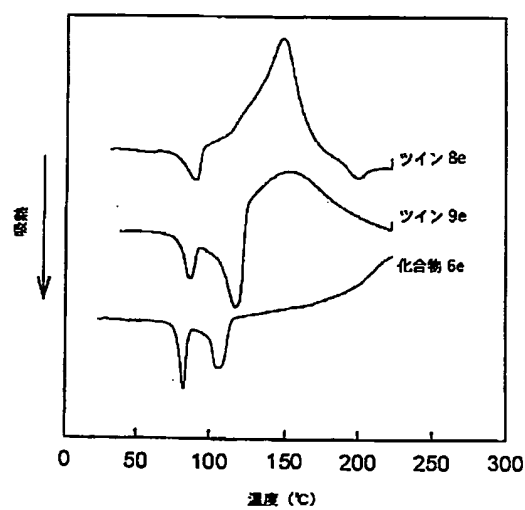
【図6】



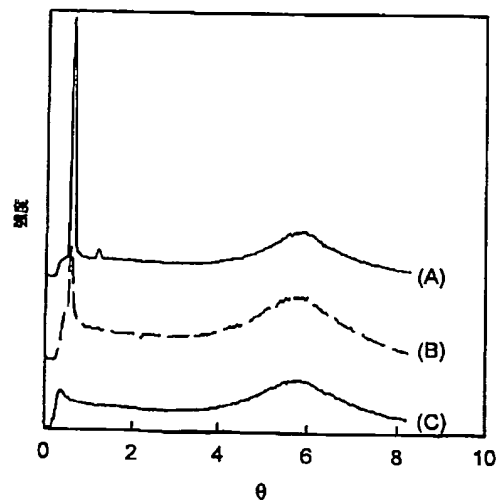
【図7】



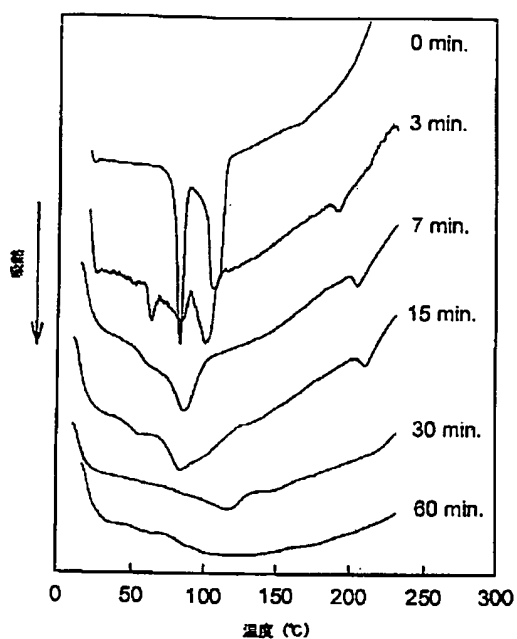
【図8】



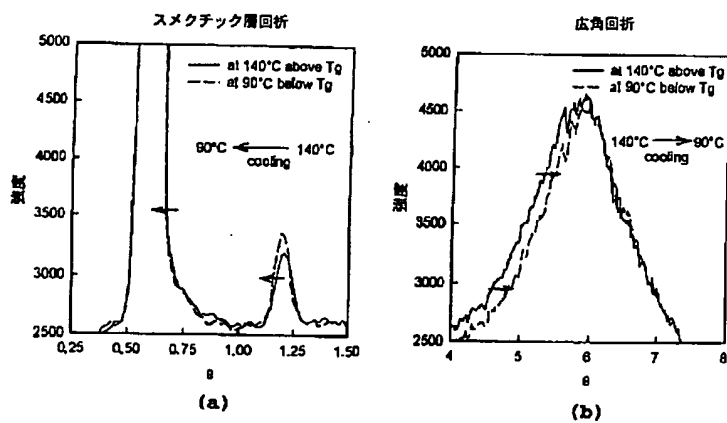
【図9】



【図10】



【図11】



フロントページの続き

(72)発明者 クリストファー ケムバー オーバー
 アメリカ合衆国 14850 ニューヨーク州
 イサカ ジェナング サークル 52

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.